

(19) 日本国特許庁 ( J P )

(12) 公開特許公報 ( A )

(11) 特許出願公開番号

特開平7-89852

(43) 公開日 平成 7 年 (1995) 4 月 4 日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
A61K 31/19		9454-4C
A23L 1/304		
A61K 9/16	S	
33/06	ADD	9454-4C
33/08	ABJ	9454-4C

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平5-232951	(71) 出願人	390036939 フジックス株式会社 東京都渋谷区代々木 5 丁目 59 番 4 号
(22) 出願日	平成 5 年 (1993) 9 月 20 日	(72) 発明者	井上 蘭子 東京都渋谷区代々木 5 丁目 59 番 4 号 フジ ックス株 式会社内
		(72) 発明者	岩附 直 静岡県磐田郡豊岡村上野部 1388-3
		(74) 代理人	弁理士 庄子 幸男

(54) 【発明の名称】 高濃度のカルシウムを含有する水溶性粉末およびその

製造方法

(57) 【要約】

【目的】 高濃度のカルシウムを溶解した有機酸ないし有機酸含有液体の溶液から水分のみを蒸発させて粉末化する、カルシウムの水溶性粉末およびその製造方法を提供する。

【構成】 カルシウム含有物質を有機酸ないし有機酸含有液体に溶解した後、水分のみを蒸発させ粉末化したことを特徴とするカルシウムの水溶性粉末。この粉末は、カルシウム含有物質の有機酸ないし有機酸含有液体の溶液からスプレードライヤなどを用いて溶液中の水分のみを蒸発させて粉末化することによって得られる。

【効果】 この粉末は、牛乳の 30 倍の高率で水に対するカルシウムを溶解可能にし、しかも、カルシウムが本来有する不快な味や臭気を有さず、かつ、有機酸が有する刺激臭までもがまるやかな酸味を有するものとなり、そのままでも、また、あらゆる食品や飲料に添加しても経口服用ができるものであり、老人から子供に至るまで、おいしさを楽しみながらカルシウムの補給ができる製剤である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 カルシウム含有物質を有機酸ないし有機酸含有液体に溶解した後、水分のみを蒸発させ粉末化したことを特徴とするカルシウムの水溶性粉末。

【請求項 2】 カルシウム含有物質が、牡蠣殻および／または海藻を焼成することによって得られた活性カルシウムである請求項 1 記載の水溶性粉末。

【請求項 3】 有機酸含有液体が、パイナップル果汁である請求項 1 記載の水溶性粉末。

【請求項 4】 パイナップル果汁が、パイナップルの皮部分を含むパイナップルの搾汁である請求項 3 記載の水溶性粉末。

【請求項 5】 粉末が、多孔性構造からなる略球形状の顆粒状粉末である請求項 1 記載の水溶性粉末。

【請求項 6】 カルシウム含有物質の有機酸ないし有機酸含有液体の溶液から水分のみを蒸発させて粉末化することを特徴とするカルシウムの水溶性粉末の製造方法。

【請求項 7】 粉末化が、スプレードライヤによる顆粒状化手段によるものである請求項 6 記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】本発明は、カルシウムの水溶性粉末およびその製造方法に関するものであって、より詳しくは、高濃度のカルシウムを溶解した有機酸ないし有機酸含有液体の溶液から水分のみを蒸発させて粉末化する、カルシウムの水溶性粉末およびその製造方法に関する。

## 【 0 0 0 2 】

【従来の技術】カルシウムは骨や歯の形成に不可欠の成分であることは広く認識されていたが、最近ではそのみならず、あらゆる生命現象を支える最も重要な栄養素であることが解明され、いまやカルシウムは医学の最前線で注目されている。人間にとってカルシウム不足は、骨粗鬆症ばかりでなく、ガン、高血圧、動脈硬化、心筋梗塞、脳梗塞、糖尿病、免疫障害などの疾患を招く原因となることも指摘されており、カルシウム含有食品を多量に採り入れなければならないことも認識されてきている。

【 0 0 0 3 】わが国の厚生省も、カルシウム不足に起因すると思われる骨粗鬆症を初めとする疾病が多発している現状を認識して、従来までの、人体にとって必要なカルシウム摂取量としてきた 6 0 0 m g / 1 日 を、つい最近になって、8 0 0 m g / 1 日に修正した。ところが、この摂取目標値は、牛乳 1 0 0 m l 当たり 1 0 0 m g のカルシウム量として算出された値であり、実際には、牛乳を 8 0 0 m l 飲んだからといって体内には、精々半分の 4 0 0 m l のカルシウムが吸収されるに過ぎない。

【 0 0 0 4 】摂取されたカルシウムは、胃の中でイオン化された分だけが体内に吸収されるものであるが、リン、脂肪、たんぱく質のようにカルシウムの吸収を阻害

する物質が同時に含まれている場合には、その分だけカルシウムの利用率がマイナスされることが判明してきた。

【 0 0 0 5 】したがって、牛乳のカルシウムの含有量は、1 0 0 m g / 1 0 0 m l であり、食品の中では最もカルシウム含有量が多く、吸収性もよいとされていたが、最近になって、多くの研究者が上記の理由から牛乳に含まれるカルシウムの吸収利用率が必ずしも良くないことを発表している。現に、日本人の何倍もの牛乳や乳製品を摂取している欧米人よりも、骨折率は日本人の方がはるかに少ないということからも、「カルシウムは牛乳から」という意見に反論している学者がいることも事実であり、説得力もある。

【 0 0 0 6 】したがって、厚生省が推奨している 8 0 0 m g / 1 日のカルシウムを、仮に牛乳のみから摂取するとすれば、1 6 0 0 m g / 1 日という膨大な量の牛乳を飲まなければならないということになる。いずれにしても、大量のカルシウムが摂取されなければならないことは、広く認識されてきたものの、しかれば、どのような方法で、必要量のカルシウムを摂取するのかについては、適切な方法を提案しているものではない。

【 0 0 0 7 】また、最近になって、人間の食生活の習慣として、古くから乳類に頼って生き延びざるを得なかったヨーロッパ地方や砂漠地帯の人々以外は、体の機能が離乳期以後の乳類摂取に適しておらず、このような人々が牛乳を多量に飲むと、白内障を起こし易いというショッキングな研究結果も報告されている（教育医事新聞平成 5 年 7 月 2 5 日）。このことは、牛乳には、カルシウムばかりでなく、脂肪、たんぱく質、リンなどが多量に含まれており、カルシウムと共に脂肪やたんぱく質などを同時に摂取することの弊害を示唆しているものと考えられる。

【 0 0 0 8 】したがって、牛乳だけでカルシウムの所要量を補うことができないのは当然であるばかりでなく、危険性を抱えていることも指摘されている現状では、その他の飲食品から、不足分のカルシウムを摂取することを考慮しなければならない状況下にある。ところが、牛乳以外でカルシウム含有食品として知られている、煮干し、マイワシ、ひじき、焼きのりなどでさえ、そのカルシウム含有量は、到底一日の所要量には遠く及ばず、結局、通常の食事からカルシウムの所要量を摂取することは不可能な状況にある。その結果、慢性のカルシウム不足状態になり、前記、各種の疾病を引き起こす原因となっている。

【 0 0 0 9 】さらに、カルシウムの吸収を促進することが知られているビタミン D の場合についてみると、ビタミン D は体内のプロビタミン D から日光照射によって生成される他に、食品からも摂取できるもので、摂取されたビタミン D は、副甲状腺ホルモンの働きによって、それが活性ビタミン D となりカルシウムの腸管からの吸収

を助けるものであるが、この作用は、副甲状腺ホルモンと共同して骨からのカルシウムを取り出すことによるもので、この結果、ビタミンDを過剰に摂取した場合には、高カルシウム血症、尿毒症、さらに骨軟化症などの障害がもたらされることが知られており、米国ではFDAによってビタミンDを医薬として認めていないのが現状である。

【0010】このように、最も吸収性のすぐれているとされている牛乳でさえ、人体に対する吸収量は極くわずかであり、しかも、牛乳の過剰摂取はかえって人体に害を及ぼすということは、現状において、食品から所要量のカルシウムを補うことはきわめて困難な状況にあり、食品以外からのカルシウムの摂取を考慮しなければならないことは、もはや常識的なものとして認識されてきた感がある。

【0011】その認識の現れとして、いわゆる健康補助食品としてのカルシウム製剤が市販されている現状を見ることができる。ところが、市販されているカルシウム製剤は、通常、錠剤として販売されているものが多く、健康者ならともかくとして、多量のカルシウム摂取をしなければならない病気を抱える人々、とくに老人にとっては、これを嚥下すること自体苦痛である場合がしばしば起こり得る。

【0012】もちろん、飲み難いという問題を改善するために、カルシウム製剤を顆粒状にしたり、液状化する試みもなされているが、この場合でも、カルシウム製剤が本来抱えている問題点、すなわち、水に溶けにくい、苦みや渋みなどカルシウム特有の不快感があり飲みにくい、さらに人体に吸収しにくい、という3大欠点は、依然として解決され得ない状態で残されている。

【0013】また、医学の現場においても、交通事故などで出血した場合には、体内のpHが急激に酸性になってしまい、これを素早く、中性ないし弱アルカリ性に調整してやらなければ貴い命を落とすことになることが知られている。そのために、カルシウムを水溶化した注射用の塩化カルシウムの水溶液が用いられているが、これは経口不能なものであり、注射用として用いた場合にもパラドックス現象を起こし、ショック死の原因となる危険性が指摘されている。そのため、日本大学医学部の田村豊幸教授などは、経口可能で、高濃度のカルシウムの補給を速やかになし得る水溶性カルシウムの出現が待たれていると報告している。

【0014】本発明者らは、長年に亘り、人体への吸収性に優れたカルシウム製剤、及び飲み易さを考慮したカルシウム製剤を課題として研究を続けてきたが、その成果として、特公昭60-56795号公報、特公平1-13691号公報、特公平1-13692号公報、特願平3-200851号、特開平5-161480号公報を出願している。

【0015】前記、特公昭60-56795号公報に開

示された発明は、ミネラル成分を多量に含み高濃度のイオン化カルシウム濃度を示す牡蠣殻の電解精製物の製造にかかるものであり、この電解精製物は、腸内での吸収が抜群にすぐれ、かつ、骨への沈着率がきわめて高いことが実証されており、現在も各大学の付属病院をはじめとする医療機関において、成人病の予防、治療のための栄養補助食品として積極的に採用されている。

【0016】また、特公平1-13691号公報、および特公平1-13692号公報に開示された発明は、電解ボレイイオン化カルシウムに還元麦芽糖と有機酸との混合物を配合したもので、カルシウム製剤が本来有する刺激性や味感を改良したものであり、カルシウムをおいしく摂取できるようにした点に特徴を有するものである。

【0017】本発明者らは、かかる技術的基盤にたつて、経口可能で、カルシウム製剤独特の不快感および不快臭の改良、さらに、高濃度でカルシウムを含有する製剤の完成、水に対する溶解度の向上を達成すべく研究を重ねた結果、かかる問題点を一挙に解決できる水溶性のカルシウム製剤を完成したものである。

【0018】

【発明の目的】そこで、本発明の目的は、カルシウム製剤が本来有する不快感や不快な臭気を除去し、高濃度のカルシウムをおいしく摂取でき、水に対する溶解度が著しく向上したカルシウム粉末状製剤ならびに該製剤の製造方法を提供することにある。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記目的を達成するために提案されたものであって、カルシウム含有物質を有機酸ないし有機酸含有液体に溶解させ、溶液状態にした後、水分のみを蒸発させることにより、粉末化する点に重要な特徴を有するものである。すなわち、本発明によれば、カルシウム含有物質を有機酸ないし有機酸含有液体に溶解した後、水分のみを蒸発させ、粉末にしたことを特徴とするカルシウムの水溶性粉末が提供される。また、本発明によれば、カルシウム含有物質の有機酸ないし有機酸含有液体の溶液から水分のみを蒸発させて粉末化することを特徴とするカルシウムの水溶性粉末の製造方法が提供される。

【0020】

【発明の具体的説明】本発明の最大の技術的特徴は、カルシウム含有物質を有機酸の溶液状態にした後、水分のみを蒸発させて、カルシウムと有機酸が結合した状態で粉末化する点にある。つまり、そのままでは、水に対する溶解度が低いため、飲用しても人体への吸収度が極めて少なかった従来のカルシウムを、易イオン化して人体への吸収性を向上させたカルシウム製剤は、前述したように、本出願人によってすでに提案されているものであるが、この製剤の場合でも、醗酵乳酸やクエン酸などの有機酸に溶かしても、カルシウムの溶解率は100m l

に対してせいぜい 1 0 0 m g であり、さらに、水に対する溶解度の高いカルシウム製剤が求められていたものである。

【0 0 2 1】本発明は、このような要望に適切に応え得るものであり、前記の手段で粉末化することによって、水に対して速やかに、しかも水 1 0 0 c c に対して 3 0 0 0 m g もの大量のカルシウムが溶解し、さらに驚くべきことに、乳酸、酢酸、リンゴ酸などの一部の有機酸が本来有していた刺激性の味覚までが、まろやかな酸味に変わり、苦味や渋味などの不快な味や不快な臭気を取り除くことに成功し、味覚、および臭覚上の改善が得られたものである。そして、粉末状ないし顆粒状にしたことにより、そのまま飲んだとしても、さらに水に溶かして飲用した場合には尚更のこと、従来の提供形態である錠剤のように、老人や子供にとって嚥下しにくいという問題が解決されたものであり、前述したように、飲みにくい、溶けにくい、吸収しにくいというカルシウム製剤の 3 大欠点は、本発明によって一挙に解決できたものであることが理解されるであろう。

【0 0 2 2】＜カルシウム含有物質＞本発明によって用いることのできるカルシウム含有物質とは、本発明者らによって開発された、貝殻類、甲殻類、珊瑚、骨、ひじき、わかめ、こんぶなどの海藻類、さらには、ほうれん草やパセリなどの動物または植物起源のカルシウム含有物質の少なくとも 1 種を高温焼成することにより得られる酸化カルシウムを初めとして、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、水酸化カルシウム（消石灰）、乳酸カルシウム、グルコン酸カルシウムのような鉱物起源のカルシウム含有物質のいずれも用いることができるが、なかでも、牡蠣殻および／または海藻を原料として、これを

【0 0 2 3】高温焼成の酸化カルシウムは、例えば、前記動物および／または植物由来の原料を、9 0 0 ないし 1 1 0 0 ℃、好ましくは 9 3 0 ないし 9 7 0 ℃程度で高温で、4 0 分ないし 8 0 分、好ましくは 5 0 分ないし 7 0 分程度焼成することによって得られる。この生成物は、通常、類白色の粉末である。

【0 0 2 4】＜有機酸または有機酸含有液体＞前記カルシウムを溶解する有機酸または有機酸含有液体としては、乳酸、クエン酸、リンゴ酸、酢酸などの有機酸、および該有機酸を含有する液体が挙げられる。また、有機酸含有液体としては、パイナップル、パパイヤなどの果物の搾汁、つまり、果汁が用いられ、とくに、カルシウムの溶解度ならびに生成顆粒の味感の点で、乳酸を主成分とするパイナップルの皮部を含んだ搾汁が最も好ましく使用される。以下、本発明においては、前記カルシウムを溶解する有機酸または有機酸含有液体を、単に、「カルシウム溶解液」とよぶことがある。

【0 0 2 5】＜カルシウム溶解液の粉末化＞カルシウム

は、有機酸の種類によって溶解度が異なるが、溶解度の如何にかかわらず均一な溶液状態を形成していれば、これから水分のみを蒸発させることによって、カルシウムと有機酸成分とが結合した状態の水溶性の粉末とすることができる。本発明において、生成した水溶性カルシウム粉末が、不快な味や臭気が消滅するのは、水分のみを蒸発させる工程において、不快味や不快臭の成分も同時に飛ばされるためと考えられる。

【0 0 2 6】粉末化する手段としては、スプレードライヤによる噴霧を伴う顆粒状化、ベルトコンベアを用いた真空乾燥後に粉碎する方式、フリーズドライ方式による凍結乾燥などの方式が利用されるが、生成物がほぼ球形状の発泡構造を有する顆粒状粉末が得られる点で、スプレードライヤによる粉末化手段が最も好適である。

【0 0 2 7】スプレードライヤは、サイクロン状の装置の上方から前記カルシウム溶解液を霧状に流下させ、上方側面及び下方側面から吹き込まれる熱風によって水分のみを蒸発させ、カルシウムと有機酸成分のみを瞬時に顆粒状にする方式であり、その中間において、必要に応じて、デキストリン、カルボキシメチルセルロースなどのバインダー、またはアスコルビン酸や果糖などを随時注加させてもよい。

【0 0 2 8】バインダーの注加は、生成物の粒径をより大きくする上で効果的であり、注加する量も目的とする生成物の粒径に合わせて適宜変更することができる。ちなみに、バインダーを注加しない場合の生成物の粒径は、0. 0 0 5 m m ないし 0. 0 2 m m 程度であり、これより大粒径のものを得たい場合に、前記バインダーを注加させてやることによって、0. 0 1 m m ないし 2 m m 程度の粒径を有する生成物が得られる。

【0 0 2 9】なお、前述したパイナップルの果汁を用いたカルシウム溶解液は、果汁に含まれる糖分が適度のバインダーとして機能し、やや大きな粒径を有し、表面が多孔性で、ほぼ球形状の顆粒状の粉末を形成することができる。スプレードライヤによって粒状化した有機酸含有のカルシウム製剤は、形状がほぼ球形状の顆粒で、多孔性構造を有することが特徴であり、この構造が、水に対して速やかに、優れた溶解性を示す要因になる。

【0 0 3 0】

【実施例】以下に、実施例により本発明を説明するが、本発明の技術的思想を逸脱しない限りにおいて、この例に制約されるものではない。

【0 0 3 1】＜実施例 1＞

カルシウム粉末の調製

牡蠣殻を十分に洗浄し、黒い部分を取り除いた後、粉碎機で 5 c m × 5 c m 程度の大きさに砕いたものを約 8 k g 用意した。また、ひじきを十分に洗浄したものを約 5 k g 用意した。次に、8 0 c m × 8 0 c m × 5 c m の大きさのチタントレーに前記粉碎した牡蠣殻およびひじきをのせ、電気炉で 9 5 0 ℃ で 1 時間焼成した。焼成後の

牡蠣殻とひじきをコロイドミルで粉碎し、平均粒径が約 200 メッシュの酸化カルシウムの白色粉末 (試料 1) を得た。

#### 【0032】水溶性カルシウム粉末の調製

試料 1 を 100 重量部とパイナップル果汁 (皮の部分を同時に搾汁したもの) 900 重量部とを常温にて混和し、次第に上温させていったところ、70℃近辺で完全に溶解した。このカルシウム溶解液を 75±5℃に保温してろ過し、ろ液をスプレードライヤに供給して粒状化し、平均粒径約 7 μ の球形状顆粒粉末を得た。この粉末は、口当たりのさわやかな酸味を有しており、水 100 cc に対して 3000 mg までは素早く溶解し、透明な溶液を形成した。つまり、本発明の水溶性カルシウム粉末の水溶液は、牛乳 100 ml 中に含まれるカルシウムの量 100 mg に比べて、実に 30 倍もの高濃度でカルシウムを含有することができるものであり、しかも、カルシウムの吸収性を妨げるリン、脂肪、たんぱく質が全く含まれていないものであり、あらゆる食品及び飲料に添加して、おいしくカルシウムを摂取することができる画期的なものであることが理解されるであろう。

【0033】<実施例 2>沈降炭酸カルシウム 110 重量部を、実施例 1 で用いたパイナップル果汁 900 重量部に少量づつ加え、発泡によって液が溢れないように注

意しながら所定量を加え終えた後、ガスの発泡が止んでからろ過し、ろ液を実施例 1 と同様にして顆粒状にした。この粉末も、口当たりのさわやかな酸味を有するもので、水に対して素早く溶解した。

【0034】<実施例 3>水酸化カルシウム (消石灰) 90 重量部を、クエン酸 50% 水溶液 900 重量部に混和し、75±5℃で溶解させた以外は実施例 1 と同様にして顆粒粉末を得た。この粉末は、実施例 1 のものに比べてやや酸味が強いものの、クエン酸本来の酸味に比べれば極めてまろやかな、飲みやすいものであった。

【0035】<カルシウム粉末の適用効果>実施例 1 によって得られたカルシウム粉末を用いて、下記の条件でヒト骨量に対する影響を測定した。骨代謝に影響を与える可能性のある代謝性疾患を持たない 37 才から 81 才の男女成人 32 名をカルシウムの服用を行わないコントロール群とし、カルシウム服用群としては、同年齢の成人に 1 日 900 mg の前記実施例 1 で得られたカルシウム粉末を食事直後に 3 回に分けて経口的に服用させ、両群について、3 か月、6 か月、12 か月経過時に、第 2, 3, 4 腰椎の骨密度を Norland 社の xR-26 型二重エネルギー X 線吸収測定装置によって測定した。両群全員の平均値を表 1 に示した。

#### 【0036】

表 1

服用期間	コントロール群 (%)	カルシウム服用群 (%)
3 か月	-2.9±0.75	+1.6±0.51
6 か月	-2.8±0.42	+1.5±0.61
12 か月	-3.4±1.01	+0.5±1.02

以上の結果から、カルシウムを補給しないコントロール群では、3, 6, 12 か月と時間の経過に伴って、2 ないし 3 % の骨量の現象があったのに対して、1 日 900 mg の本発明の水溶性カルシウム粉末を服用した群では、これとは逆に骨量の増加が認められた。

#### 【0037】

【発明の効果】本発明によれば、有機酸成分とカルシウムが結合した状態の高濃度のカルシウムを含有する水溶

性カルシウム粉末が提供され、この粉末は、牛乳の 30 倍の高率で水に対するカルシウムを溶解可能にし、しかも、カルシウムが本来有する不快な味や臭気を有さず、かつ、有機酸が有する刺激臭までもがまろやかな酸味を有するものとなり、そのままでも、また、あらゆる食品や飲料に添加しても経口服用ができるものであり、老人から子供に至るまで、おいしさを楽しみながら、カルシウムの補給ができる製剤である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>8</sup>

A 61 K 33/10  
35/56  
35/78  
35/80

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

9454-4C  
7431-4C  
C 8217-4C  
Z 8217-4C

( 6 )

特開平 7 - 8 9 8 5 2

47/12

G